



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 38 378 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 42 38 378.1
㉑ Anmeldetag: 13. 11. 92
㉒ Offenlegungstag: 19. 5. 94

㉓ Int. Cl.⁵:
B 05 D 1/36
C 09 D 17/00
C 09 D 5/36
B 05 D 7/00
// B 05 D 1/12 (C 09 D
133/04,161:28) C 09 D
193/00,191/00,
101/08,161/10,
167/00,177/00,
175/04,163/00,
183/00,C 09 C 1/00

DE 42 38 378 A 1

㉔ Anmelder:
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

㉕ Erfinder:
Bernhardt, Klaus, 6114 Groß-Umstadt, DE; Pfaff,
Gerhard, Dipl.-Chem. Dr., 6115 Münster, DE

㉖ Beschichtungen

㉗ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten von Substratmaterialien, dadurch gekennzeichnet, daß auf das Substrat zunächst eine Pigmentlackformulierung appliziert wird enthaltend Pigmente mit einer Korngröße $< 20 \mu\text{m}$ und darauf eine Pigmentlackformulierung enthaltend Pigmente mit einer Korngröße von $20\text{--}50 \mu\text{m}$ und gegebenenfalls zusätzlich mindestens eine Klarlackschicht aufgebracht wird.

DE 42 38 378 A 1

Beschreibung

Die Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Lackschichten, die zugleich gut deckend und auch sehr gut glänzend sind.

Mehrschichtlackierungen sind bekannt und werden insbesondere in der Autoindustrie sowohl bei Metall-Effektlackierungen als auch neuerdings verstärkt bei Perlglanz-Effektlackierungen eingesetzt. Während metallische Effektpigmente ein sehr hohes Deckvermögen aufweisen und daher schon bei einer Schichtdicke von etwa 15 µm den Untergrund vollständig abdecken, weisen Perlglanzpigmente eine hohe Transparenz auf und lassen einen gewissen Anteil des einfallenden Lichtes passieren.

Beschichtungen mit Perlglanzpigmenten werden daher im wesentlichen nach zwei verschiedenen Verfahren praktiziert. In einem Verfahren wird dem das transparente Perlglanzpigment enthaltenden Effektlack ein stark absorbierendes Farbpigment und/oder Metall-Effektpigment zugemischt, wodurch der Untergrund völlig abgedeckt wird. Hierfür kommen jedoch nur dunkle Farbtöne in Frage wie sie von herkömmlichen Metallic-Lacken bekannt sind. Außerdem wird durch diese deckenden bzw. stark absorbierenden Zusätze die Brillanz des Perleffektes deutlich gemindert.

In anderen Verfahren wird die das Perlglanzpigment enthaltende Lackschicht auf eine farbige Grundierungsschicht aufgebracht. Dabei lassen sich sehr brillante Lackierungen in nahezu allen Farbtönen herstellen, wobei durch die Farbe der Grundierungsschicht und die Interferenzfarbe ein reizvoller Farbumschlag erzielt wird.

Lackierungen nach diesem Verfahren sind jedoch nur sehr schwierig durchzuführen und verlangen äußerste Sorgfalt, da auch bei geringen Schichtdickenschwankungen deutliche Helligkeitsunterschiede sichtbar werden. Zudem läßt sich auch bei sorgfältigem Arbeiten kaum eine sogenannte Wolkenbildung, d. h. unscharf begrenzte, schleierartige Helligkeitsunterschiede, vermeiden.

Bisher ist es nicht gelungen im Lacksystem gleichzeitig ein sehr hohes Deckvermögen und einen sehr guten Glanz zu erreichen. Je nach eingesetztem Glimmertyp gelangt man entweder zu mehr deckenden oder mehr glänzenden Lackschichten. Auch Mischungen verschiedener Pigmente auf Basis unterschiedlicher Glimmerfraktionen kommen bezüglich Glanz und Deckvermögen nicht an optimale Produkte, wie z. B. Aluminiumpigmente, die sich durch hohen Glanz und sehr gutes Deckvermögen im Lacksystem auszeichnen, heran. Aluminiumpigmente haben aber auch entscheidende Nachteile, z. B. bei der Verarbeitbarkeit in Wasserlacksysteme.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Beschichtungsverfahren zu finden, bei dem obengenannte Nachteile nicht auftreten.

Diese Aufgabe wurde durch die vorliegende Erfindung gelöst. Es wurde nämlich gefunden, daß wenn man auf ein Substrat hintereinander zwei Pigmentlackformulierungen aufträgt, wobei die erste Lackformulierung ein gut deckendes Pigment enthält und die zweite ein sehr gut glänzendes Pigment, man Lackschichten erhält, die sowohl ein sehr hohes Deckvermögen als auch einen hohen Glanz aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zum Beschichten von Substratmaterialien, dadurch gekennzeichnet, daß auf das Substrat zunächst eine Pigmentlackformulierung appliziert wird, enthaltend Pig-

mente mit einer Korngröße < 20 µm und darauf eine Pigmentlackformulierung enthaltend Pigmente mit einer Korngröße von 20–50 µm und gegebenenfalls zusätzlich mindestens eine Klarlackschicht aufgebracht wird.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können beliebige Substrate beispielsweise Metalle, wie Eisen, Stahl, Aluminium, Kupfer, Bronze, Messing sowie Metallfolien, aber auch andere metallüberzogene Oberflächen wie Glas, Keramik und Beton, als auch Holz z. B. Möbel, Ton, Papier, Verpackungsmaterialien, z. B. Kunststoffbehälter, Folien oder Pappen, oder andere Materialien zu dekorativen und/oder schützenden Zwecken beschichtet werden.

Zur Beschichtung können alle üblichen Lacksysteme eingesetzt werden, wobei unter Lacksystem hier alle Lösungsmittel-/Bindemittel-Systeme oder auch lösungsmittelfreie Bindemittelsysteme verstanden werden, mit denen durch physikalische oder chemische Methoden, z. B. Trocknen bei Raumtemperatur oder erhöhten Temperaturen bis zu etwa 200°C, chemische oder durch Strahlung, z. B. UV-Strahlung, induzierte Vernetzung und/oder Polymerisation sowie andere übliche Behandlungsmethoden glatte, feste, glänzende und gut haftende Filme gebildet werden können.

Als Bindemittel können dabei zum Beispiel Naturharze, z. B. Kolophonium, Dammar, Kopale und Schellack, Bindemittel auf Basis trockener, pflanzlicher und tierischer Öle, Celluloseester, Kondensationsharze mit Formaldehyd, Polyester, Polyamide, Polyvinylharze, Acryl- und Methacrylharze, Polyurethane und Epoxidharze sowie auch anorganische Filmbildner, z. B. Silicone und Silicate eingesetzt werden.

Eine Übersicht über geeignete Bindemittel findet sich beispielsweise in H. Kittel — Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, Band I, Teil 1, 2 und 3 sowie Karsten — Lackrohstofftabellen, 9. Auflage, S. 55—558.

Je nach dem zu beschichtenden Substrat und dem Verwendungszweck kann der Fachmann aufgrund seines Fachwissens ein geeignetes Bindemittel auswählen.

Diese Bindemittel werden in der Regel zusammen mit organischen Lösungsmitteln, z. B. aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, Terpenen, Chlorkohlenwasserstoffen, Alkoholen, Ketonen, Estern, Ethern und Glykolethern, oder auch in wäßriger Dispersion eingesetzt, wobei sowohl sogenannte low solid — (<10%—30% Festkörper), medium solid — (30—60% Festkörper) als auch high solid (60—80% Festkörper) Formulierungen zur Anwendung kommen. Die angegebenen Festkörpergehalte können jedoch auch über- oder unterschritten werden, wobei Formulierungen bis zu 100% Festkörper möglich sind.

Eine Zusammenstellung von üblicherweise eingesetzten Lösungsmitteln findet sich im Ullmann: Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 16, S. 296—308 sowie H. Kittel: Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, Band III, S. 72—134 und Karsten: Lackrohstofftabellen, 9. Auflage, S. 601—619. Eine Zusammenstellung üblicher Bindemittel/Lösungsmittel-Systeme findet sich auch im US-Patent 4,551,491 und in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 473 033 A1 und EP 0 475 108 sowie der darin zitierten Literatur.

Als Basislack werden vorzugsweise Acrylat-Melamin Kombinationen gelöst in einem Gemisch von Butylacetat/Xylol verwendet.

Die Pigmentvolumenkonzentration im Basislack beträgt 8,7%.

Vorzugsweise werden rußhaltige Pigmente wie sie

z. B. aus den deutschen Patentanmeldungen 25 57 796 und 41 04 846 bekannt sind und Perlglanzpigmente eingesetzt.

Als Perlglanzpigmente werden bei der erfindungsge-
mäßigen Beschichtung insbesondere mit Metalloxiden be-
schichtete Glimmerschuppenpigmente eingesetzt. Die-
se Pigmente sind z. B. aus den deutschen Patenten und
Patentanmeldungen 14 67 468, 19 59 998, 20 09 566, 22 14
545, 22 15 191, 22 44 298, 23 13 331, 25 22 572, 31 37 808,
31 37 809, 31 51 343, 31 51 354, 31 51 355, 32 11 602, 32 35
017, 33 34 598 und 35 28 256 bekannt.

Wesentlicher Bestandteil der Pigmentlackformulie-
rungen ist das Pigment, das in einer Menge von etwa 2
bis 6 Gew.-%, insbesondere 3 bis 5 Gew.-% enthalten
ist.

Im folgenden wird das Verfahren eingehend beschrie-
ben. Im ersten Schritt wird eine Pigmentlackformulie-
rung enthaltend ein sehr gut deckendes Pigment, wel-
ches eine Korngröße $< 20 \mu\text{m}$ aufweist, in einer Dicke
von 10 bis $20 \mu\text{m}$, vorzugsweise 13 bis $17 \mu\text{m}$ auf das zu
beschichtende Substratmaterial nach einem gängigen
Lackierungsverfahren wie z. B. Elektrostatikspritzen,
Pinseln, Tauchern appliziert, so daß die Substratoberflä-
che vollständig abgedeckt ist. Als anzuwendendes
Lackierungsverfahren wird der Druckluftspritztechnik
der Vorzug gegeben. Nach einer kurzen Zwischenab-
luffzeit von wenigen Minuten um die erste pigmenthaltige
Lackschicht anzutrocknen erfolgt das Aufbringen
der zweiten Lackschicht, die sehr gut glänzende Pig-
mente mit einer Korngröße von $20-50 \mu\text{m}$ enthält. Die
zweite Lackschicht weist eine Dicke von etwa 10 bis
 $20 \mu\text{m}$, bevorzugt 13 bis $17 \mu\text{m}$ auf. Der verwendete
Lack kann bei beiden Lackschichten gleich oder ver-
schieden sein. Ebenso können die beiden Lackschichten
gleiche oder verschiedene Pigmente enthalten, die sich
allerdings in den Korngrößen unterscheiden müssen.
Abschließend erfolgt zumeist die Applikation einer
Klarlackschicht z. B. Wasserlack, Pulverlack zur Ver-
besserung der Oberflächenqualität, wodurch in der Re-
gel noch eine Verbesserung sowohl des Aussehens als
auch der Haltbarkeit der Gesamtlackierung erzielt wird.
Die aufgetragene Klarlackschicht weist eine Dicke von
 20 bis $50 \mu\text{m}$, vorzugsweise von 20 bis $40 \mu\text{m}$ auf. Der
transparente Schlußlack ist jedoch nicht unbedingt not-
wendig. Wenn es das Bindemittelsystem (Basislack) zu-
läßt, kann auf den Schlußlack verzichtet werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläu-
tern, ohne sie zu begrenzen:

Beispiel 1

a) Pigment 1A

100 g Glimmer der Teilchengröße $5-20 \mu\text{m}$ werden
in 2 l VE-Wasser suspendiert und auf 75°C erhitzt. In-
nerhalb von 20 Minuten wird eine 0,09 molare
 SnCl_4 -Lösung ($2,99 \text{ g SnCl}_4 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$ in $75 \text{ ml H}_2\text{O}$ und
 $7,5 \text{ ml 5\%ige HCl}$) hinzudosiert. Nach beendeter Zuga-
be wird zur Vervollständigung der Fällungsreaktion
10 Minuten nachgerührt. Anschließend werden 150 ml
einer wäßrigen TiCl_4 -Lösung ($385 \text{ g TiCl}_4/\text{l H}_2\text{O}$) und
eine Rußdispersion (4,66 g Derussol A und 8,12 g De-
russol A N1-16/1 (Fa. Degussa) in 150 ml VE-Wasser)
innerhalb 1 h gleichzeitig, aber getrennt zur Reaktions-
mischung gegeben.

Der pH-Wert wird während der Zugabe mit 32%iger
NaOH-Lösung auf 1,8 konstant gehalten. Nach vollstän-
diger Zugabe der Rußdispersion und der TiCl_4 -Lösung

werden weitere 100 ml TiCl_4 -Lösung zu dem Reaktions-
gemisch getropft.

Danach wird weitere TiCl_4 -Lösung und eine Silan-Lö-
sung (3 g Z 6020 der Fa. Dow Corning in 150 ml H_2O)
gleichzeitig aber separat zudosiert. Nach Erreichen des
gewünschten Silberfarbtons, wird die Zugabe der
 TiCl_4 -Lösung (gesamt $\sim 380 \text{ ml}$) beendet. Anschließend
wird 0,5 h nachgerührt. Man läßt die Pigmentsuspension
absitzen, und nach ca. 1,5 h wird die überstehende Lö-
sung abgesaugt. Zuletzt wird das Pigment mit Wasser
gewaschen und 16 h bei 120°C getrocknet.

b) Pigment 1B

Das rußhaltige Pigment 1B wird analog Beispiel a)
synthetisiert, aber mit Glimmer der Teilchengröße
 $10-50 \mu\text{m}$.

c) Pigmentlackformulierung

Auf ein hellgrundiertes Blech wird mittels Druckluft-
spritzen ein Basislack auf Basis von Acrylat/Melamin
gelöst in einem Butylacetat/Xylol-Gemisch, der
5 Gew.-% des Pigments 1A enthält, appliziert. Nach 60
Sekunden Abluffzeit erfolgt die Auftragung der zweiten
Pigmentlackformulierung. Hierbei wird Pigment 1B im
gleichen Lacksystem wie bei der ersten Pigmentlackfor-
mulierung aufgetragen. Der Anteil des Pigments in der
zweiten Lackformulierung beträgt hierbei 5 Gew.-%.
Zuletzt wird ein Klarlack auf Basis Acrylat, mit Isocya-
nat ausgehärtet, appliziert.

Man erhält eine gut deckende und glänzende Be-
schichtung.

Beispiel 2

a) Pigment 2A

Das Pigment 2A wird analog Beispiel 2a) (Pigment
1A) synthetisiert, aber ohne Zugabe von Rußdispersion
und Silan-Lösung. Die TiCl_4 -Lösung wird dabei ohne
Unterbrechung zudosiert.

b) Pigment 2B

Das Pigment 2B wird analog Beispiel 2a) synthetisiert,
aber mit Glimmer der Teilchengröße $10-50 \mu\text{m}$.

c) Pigmentlackformulierung

Die Pigmentlackformulierung wird analog Beispiel
1c) vorgenommen und appliziert.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Beschichten von Substratmate-
rialien, dadurch gekennzeichnet, daß auf das Sub-
strat zunächst eine Pigmentlackformulierung appli-
ziert wird enthaltend Pigmente auf Basis von mit
Metalloxiden beschichteten Glimmerplättchen mit
einer Korngröße $< 20 \mu\text{m}$ und darauf eine Pig-
mentlackformulierung enthaltend Pigmente auf
Basis von mit Metalloxiden beschichteten Glim-
merplättchen mit einer Korngröße von $20-50 \mu\text{m}$
und gegebenenfalls zusätzlich mindestens eine
Klarlackschicht aufgebracht wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die Pigmentlackformulierungen ruß-

haltige Pigmente enthalten.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Pigmentlackformulierungen Perlglanzpigmente enthalten.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Pigmentlackformulierung 2 bis 5
6 Gew.-% an Pigmenten enthält.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Pigmentlackformulierungen in einer Dicke von 10 bis 20 µm auf das Substrat aufgetragen werden. 10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65